

Übergangsmetallkomplexe mit Nitroxidradikalen: Palladium-, Platin-, Pentamethylcyclopentadienyl-rhodium- und -iridium-Komplexe sowie α -Aminocarboxylatkomplexe mit Donor-haltigen Derivaten des 2,5-Dihydroimidazol-1-oxyls

Transition Metal Complexes of Nitroxide Radicals. Palladium, Platinum, Pentamethylcyclopentadienyl Rhodium and Iridium Complexes, and α -Aminocarboxylate Complexes with Derivatives of 2,5-Dihydroimidazole-1-oxyls

Frank Hintermaier^a, Sylvia Holding^a, Leonid B. Volodarsky^b, Karlheinz Sünkel^a, Kurt Polborn^a, Wolfgang Beck^{*,a}

^a Institut für Anorganische Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität, Meiserstr. 1, D-80333 München

^b Institute of Organic Chemistry of the Russian Academy of Science, Siberian Branch, Prospect Lavren'teva, 630090 Novosibirsk, Russia

Herrn Professor Achim Müller zum 60. Geburtstag gewidmet

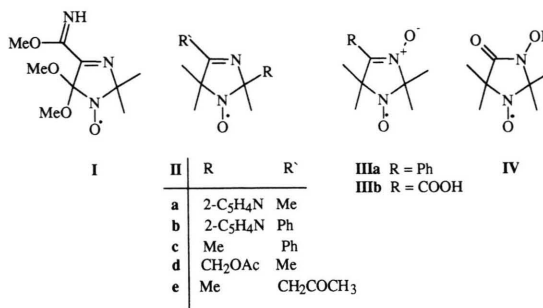
Z. Naturforsch. **53 b**, 101–109 (1998); eingegangen am 4. September 1997

Nitroxide Radicals, 2,5-Dihydroimidazole-1-oxyls, Transition Metal Complexes

2,5-Dihydroimidazoline-1-oxyl radicals **I**, **II** with imino substituents coordinate to Pd(II) and Pt(II) complexes with formation of the N,N' chelate complexes **1–6**. With oxygen containing substituents either monodentate N-coordination to give **8** or N,O chelate formation to give **9** takes place, depending on the position of the oxygen atom relative to the ring nitrogen atom. With radicals **III** that also have the second ring nitrogen atom oxidized and the Rh(III) or Ir(III) complexes [Cp*₂MCl₂]₂ the O,O chelates **11–13** could be obtained, while with Na₂PdCl₄ the heterocycle was destroyed with formation of a N,N' chelate complex **10** of an α -nitroso-oxime ligand. The orthopalladated 2,2,5,5 tetramethyl-4-phenyl-2,5-dihydroimidazoline-1-oxyl complex **7a** reacts with several α -amino acidates under splitting of the dichloro bridge with formation of the C,N/N,O-bis-chelate complexes **7b–f**. The molecular structures of **2** and **10** were determined by X-ray diffraction.

Einleitung

Übergangsmetallkomplexe von Nitroxidradikalen finden aufgrund ihrer magnetischen Eigenschaften breites Interesse [1]. Unsere Münchner Gruppe beschäftigte sich bereits 1967 mit der Darstellung und Charakterisierung der ersten Komplexe von Di-*t*-butylnitroxid [2]. In Fortführung unserer Arbeiten über Übergangsmetallkomplexe von Nitroxidradikal-Derivaten des 2,5-Dihydroimidazolins [3–5] berichten wir hier über weitere Komplexe mit den Metallionen Pd²⁺ und Pt²⁺ sowie den metallorganischen Fragmenten Cp*Rh²⁺ und Cp*Ir²⁺. Außerdem stellen wir Gemischtligand-Komplexe des Pd²⁺ mit Nitroxidradikal- und Aminosäure-Anionen vor. Hierzu setzten wir die folgenden 2,5-Dihydroimidazolin-1-oxyle ein:

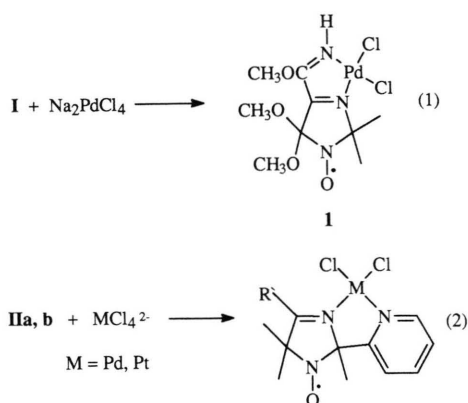


Palladium- und Platinkomplexe

Die Umsetzung des Iminoesters **I** mit Na₂PdCl₄ führt zu dem N,N'-Chelatkomplex **1** (Gl. (1)).

Auch wenn sich in 2-Stellung des Imidazolinringes ein Substituent mit β -ständigem Stickstoff befindet (Liganden **IIa, b**), bilden sich mit [PdCl₄²⁻]

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. W. Beck.



	M	R'
2	Pd	Me
3	Pt	Me
4	Pd	Ph
5	Pt	Ph

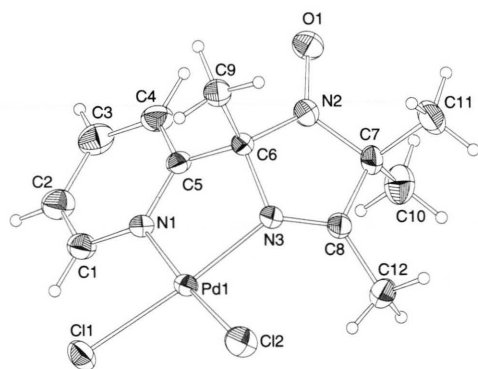


Abb. 1. Struktur von **2** im Kristall. – Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Pd-Cl1 228.0(1), Pd-Cl2 228.0(1), Pd-N1 203.5(2), Pd-N3 201.7(3), N1-C5 135.2(4), N3-C6 147.9(4), C5-C6 151.5(5), N2-O1 126.9(4); Cl1-Pd-Cl1 90.9(1), N1-Pd-N3 79.5(1), Cl2-Pd-N3 96.4(1), Cl1-Pd-N1 93.3(1).

oder $[\text{PtCl}_4^{2-}]$ die N,N-Chelatkomplexe **2–5** mit fünfgliedrigem Chelatring (Gl. (2)).

Die Struktur des Palladiumkomplexes **2** konnte durch eine Röntgenstrukturanalyse gesichert werden (Abb. 1). Das ähnliche Donorvermögen von Imidazolin- und Pyridin-Stickstoff zeigt sich sowohl in den beiden identischen *trans*-ständigen Pd-Cl-Bindungslängen, als auch in den nahezu gleichen Pd-N-Bindungslängen. Der Chelatwinkel N-Pd-N am Palladium entspricht mit 79.5° den Erwartungen.

Da *cis*-Platin Verbindungen breite Anwendung in der Tumorthherapie finden [6], könnten die radikalisch markierten Komplexe des Typs **3** und **5**

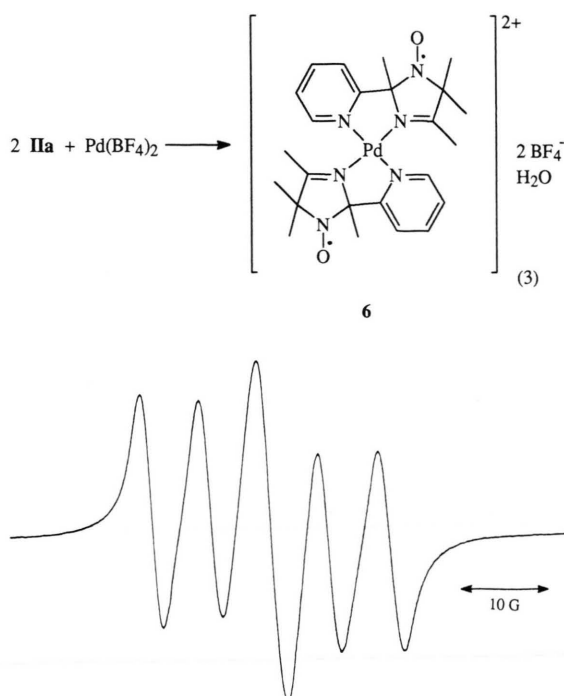


Abb. 2. EPR-Spektrum von **6** in CH_3CN .

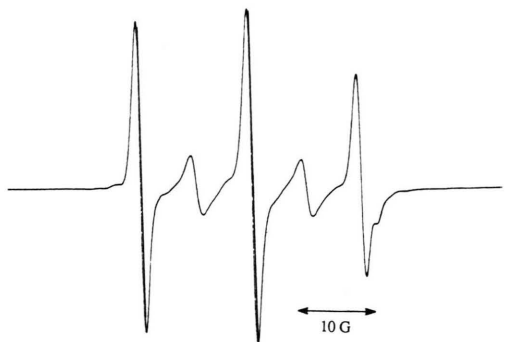
dazu dienen, die Angriffspunkte an der DNA zu bestimmen oder den Weg von *cis*-Platin im Organismus zu verfolgen. **5** wirkt wie viele *cis*-Platin-Verbindungen [6] cytostatisch. So ergab ein Test an L1210 Leukämie-Zellen für **5** einen IC_{90} Wert von $3.1 \mu\text{g/ml}$.

Stehen keine Chloridionen zur Koordination zur Verfügung, so koordinieren zwei der zweizähligen N,N-Donorliganden an das Metallion. So ergab die Umsetzung von **IIa** mit einer $\text{Pd}(\text{BF}_4)_2$ -Lösung in Aceton den Komplex **6** (Gl. (3)).

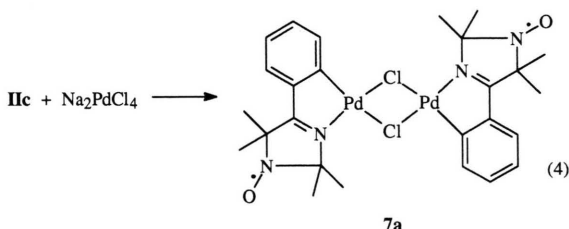
Das ESR-Spektrum einer Lösung dieser Verbindung in Acetonitril zeigt fünf Linien, mit $g = 2.0064$ und $a_N = 6.8 \text{ G}$ (Abb. 2). Auch in Wasser wird ein Mehrlinienspektrum erhalten ($g = 2.0062$; Abb. 3), während in Aceton nur ein Triplett ($g = 2.0062$, $a_N = 14.0 \text{ G}$) mit verbreiterten Linien beobachtet wird. Diese Beobachtungen legen nahe, daß beide Radikalspins in **6** miteinander wechselwirken.

Wird der 2-Pyridyl-Substituent in **IIa** durch eine Acetoxymethylgruppe (**IIId**) oder in **IIb** durch eine Methylgruppe (**IIc**) ersetzt, ergibt sich ein gänzlich anderes Koordinationsverhalten.

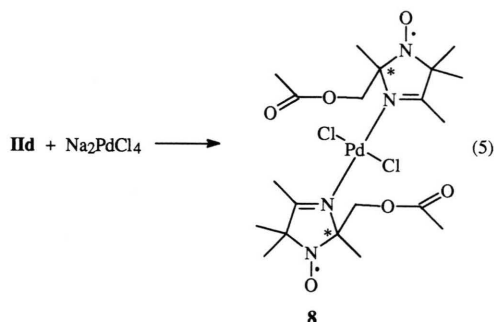
Mit dem Radikal **IIc**, das außer dem Imidazolin-Stickstoff und der Nitroxylradikalfunktion über

Abb. 3. EPR-Spektrum von **6** in H₂O.

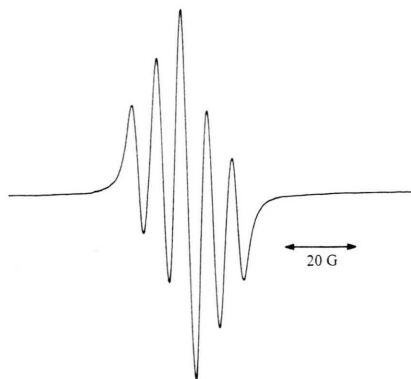
keine weiteren Donoratome verfügt, wurde Orthopalladierung des Phenylsubstituenten unter Bildung von **7a** beobachtet [7, 8] (Gl. (4)).



Der potentielle N,O-Donorligand **IIId** ergab mit Na₂PdCl₄ ein Produkt **8** der Stöchiometrie PdCl₂ * (**IIId**)₂, in dem wohl zwei Liganden nur über ein N-Atom koordiniert sind. Das O-Atom beteiligt sich offensichtlich nicht an der Koordination (IR-Spektrum!). Aus sterischen Gründen ist eine *trans*-Anordnung der beiden Radikalliganden anzunehmen (Gl. (5)).

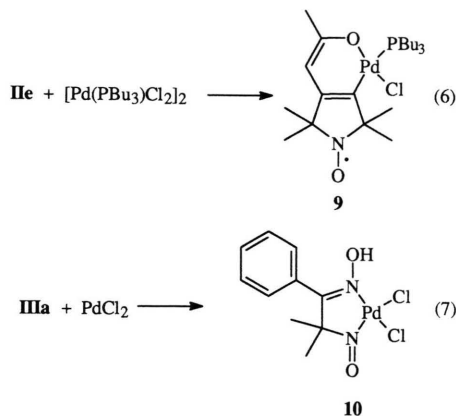


Die Koordination zweier Liganden ist auch im ESR-Spektrum einer 8:1 Hexan/Chloroform Lösung von **8** zu erkennen: es zeigt ein Quintett ($g = 2.0059$, $a_N = 6.5$ G), das durch die Wechselwirkung beider Radikalspins zustande kommt (Abb. 4).

Abb. 4. EPR-Spektrum von **8** in Hexan/Chloroform (8/1).

8 zeigt im Bereich von 85 bis 300 K ein nahezu konstantes magnetisches Moment von $2.42 \mu_B$, welches einem Diradikal mit voneinander unabhängigen Einzelspins ($S = 2 \cdot 1/2$) zugeordnet werden kann (μ_{eff} (theor.): $2.45 \mu_B$). Die Curie-Weiß-Temperatur beträgt etwa 0 K. Bei 4.2 K wird ein Moment von $1.67 \mu_B$ gefunden, entsprechend intra- oder intermolekularen Spin-Wechselwirkungen.

Interessanterweise bildet sich mit dem Liganden **IIe**, der in γ -Stellung zum Imidazolin-Stickstoffatom über eine enolisierbare Ketofunktion verfügt, und dem chlorverbrückten Palladiumkomplex [Pd(PBu₃)Cl₂]₂ der Komplex **9** mit einem sechsgliedrigen N,O-Chelatring (Gl. (6)).



Entfernt man durch formale Oxidation auch noch die Koordinationsfähigkeit des verbliebenen Ringstickstoff-Atoms (Ligand **IIIa**), so erhält man mit PdCl₂ den weinroten *cis*-Dichloropalladium-Komplex **10** eines α -Nitrosooxims, dessen Natur durch eine Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden konnte (Gl. (7)). Möglicherweise entsteht der

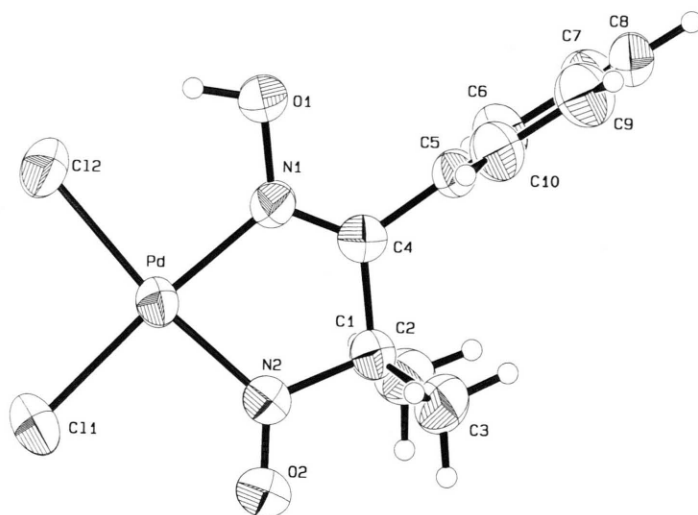
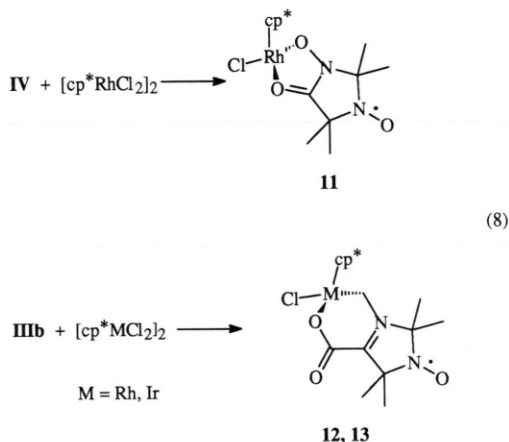


Abb. 5. Struktur von **10** im Kristall. - Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Pd-Cl1 226.9(2), Pd-Cl2 229.2(2), N1-Pd 199.4(4), N2-Pd 193.5(4), N1-O1 137.8(5), N2-O2 119.4(5), N1-C4 126.7(6), N2-C1 153.0(6), C1-C4 152.4(6); O1...Cl2 303.5; O1-N1-C4 116.5(4), O2-N2-C1 114.8(4), N1-C4-C1 115.9(4), N2-C1-C4 106.5(4), N1-Pd-N2 80.5(2), N1-Pd-Cl2 91.3(1), Cl2-Pd-Cl1 93.55(7), N2-Pd-Cl1 94.6(1), C4-N1-Pd 119.9(3), C1-N2-Pd 116.3(3).

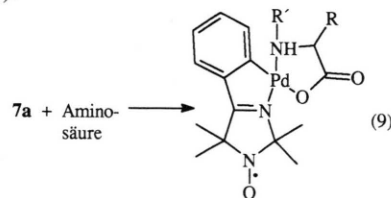


Ligand in **10** u. a. durch Disproportionierung des Nitroxid-Radikals (vgl. [9]).

Wie Abb. 5 zeigt, handelt es sich um eine sowohl am Palladium (mittlere Abweichungen von der „least-squares-Ebene“ Pd-Cl1-Cl2-N1-N2 1.4 pm) als auch innerhalb des Fünfrings (mittlere Abweichung 4.1 pm) planare Struktur. Im Unterschied zu **2** zeigen beide N-Atome unterschiedliches Koordinationsvermögen. Die Bindung zum Nitroso-Stickstoffatom ist um etwa 6 pm kürzer als die zum Oxim-Stickstoff, und die zum erstenen *trans*-ständige Pd-Cl-Bindung ist um 2.3 pm entsprechend etwa 10 Standardabweichungen signifikant länger als die *cis*-ständige Pd-Cl-Bindung. Der Chelatwinkel am Palladium ist mit 80.5(2)° geringfügig größer als im Komplex **2**. Der Phenylring steht auf der Chelatring-Ebene nahezu senkrecht (87.4(1)°). Das Wasserstoffatom am Oxim-Sauerstoff konnte loka-

lisiert werden. Sein Abstand von 223 pm zum Chloratom Cl2 zeigt eine schwache Wasserstoffbrückenbindung O-H...Cl an.

Ersetzt man in dem an beiden N-Atomen oxidierten Radikal **IIIa** den Phenylsubstituenten durch einen sauerstoffhaltigen Substituenten (**IIIb**, **IV**), so lassen sich mit den Rh(III) und Ir(III)-Komplexen [Cp*MCl₂]₂ unter Spaltung der Chlorbrücken die Komplexe **11** - **13** erhalten. Diese enthalten fünf- (**11**) bzw. sechsgliedrige (**12** - **13**) O,O-Chelatringe (Gl. (8)).



	R	R'
7b	CH ₂ (C ₆ H ₅ N)	H
7c	H	H
7d	CH ₂ CHMe ₂	H
7e	-CH ₂ -CH ₃ -CH ₂	
7f	CH ₂ -(C ₃ H ₃ N ₂)	H

Untersuchungen zur Reaktivität von **7a**

In unserem Arbeitskreis erwiesen sich halogenverbrückte Komplexe als sehr geeignete Ausgangsverbindungen zur Darstellung einer Vielzahl von Aminosäurekomplexen [10]. Vor diesem Hintergrund lag es nahe, den orthopalladierten Komplex **7a** mit Aminosäure-Anionen umzusetzen. So konnten wir mit L-Tryptophan, Glycin, D-Leucin,

L-Prolin sowie L-Histidin die Komplexe **7b-f** erhalten (Gl. (9)).

Diese Komplexe erscheinen als Modelle zur radikalischen Markierung von Peptiden interessant.

Die Reaktion mit L-DOPA führte zur Abscheidung von Palladium-Metall. Setzt man **7a** mit dem Tripeptid Glyglygly um, so erhält man ein Produkt, bei dem ein Pd^{2+} -Ion pro Tripeptideinheit gebunden ist, das aber nicht analysenrein isoliert werden konnte.

Experimenteller Teil

Alle Radikale wurden im Institute of Organic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Siberian Branch, 630090 Novosibirsk, Rußland, hergestellt. Über die Synthese der Verbindungen **I** und **IIb** haben wir in [11] berichtet. **7a** wurde nach [9] dargestellt. $[\text{Cp}^+\text{RhCl}_2]_2$ und $[\text{Cp}^+\text{IrCl}_2]_2$ wurden nach [12] und $(\text{PBU}_3)_2\text{PdCl}_2$ nach [13] erhalten. Lösungsmittel wurden, sofern nicht ausdrücklich erwähnt, ohne weitere Reinigung eingesetzt. MeOH wurde nach [14] absolutiert.

Schmelzpunkte: unkorrigiert, Büchi Schmelzpunktapparat Dr. Tottoli. – IR: Nicolet 520. Für die Spektren wurden folgende Trägerstoffe eingesetzt: Hostaflon (2000 - 4000 cm^{-1}), KBr (600 - 2000 cm^{-1}), PE (200 - 600 cm^{-1}) und Nujol (4000 - 600 cm^{-1}). – NMR: Bruker WP-200. d_6 -DMSO als innerer Standard. – EPR: Varian E-Line EPR Spectrometer mit Varian E-101 microwave bridge (X-band). – Magnetische Messung: Faraday Waage des Instituts für Physikalische Chemie, Universität München. – Elementaranalysen wurden mit einem Heraeus VT-Gerät durchgeführt. – Röntgenstrukturanalyse: Enraf Nonius CAD4 (Verbindung **2**), Synthex R3 (Verbindung **10**).

cis-Dichloro-[2.5-dihydro-4-imidomethylester-5.5-dimethoxy-2.2-dimethyl-imidazol]palladium (**1**)

46 mg (0.2 mmol) 2.5-dihydro-4-imidomethylester-5.5-dimethoxy-2.2-dimethyl-imidazol (**I**) wurden in 3 ml absolutem MeOH gelöst und mit einer Lösung von 59 mg (0.2 mmol) Na_2PdCl_4 in 3 ml Methanol vereinigt. Es wurde 1 h gerührt, dann der rote Niederschlag abzentrifugiert, mit 3 ml MeOH gewaschen und in CH_2Cl_2 gelöst. Vom NaCl wurde abzentrifugiert und die klare Lösung mit viel Hexan überschichtet. 54 mg (67 %) feine rote Nadeln wurden abgesaugt, mit wenig Et_2O gewaschen und im Vakuum getrocknet. – Schmp. 225 °C (Zers.). – IR (Nujol): $\nu = 3265 \text{ cm}^{-1}$ m (NH), 1636 s (C=N), 1612 m (C=N), 373 m (Pd-Cl).

$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{N}_3\text{O}_4\text{PdCl}_2$ (407.6)

Ber. C 26.52 H 3.96 N 10.31 %,
Gef. C 26.51 H 3.93 N 9.99 %.

cis-Dichloro-[2.5-dihydro-2.4.5.5-tetramethyl-2-(2-pyridyl)-imidazol]palladium (**2**)

Zu einer Lösung von 44 mg (0.2 mmol) 2.5-dihydro-2.4.5.5-tetramethyl-2-(2-pyridyl)-imidazol (**IIa**) in 3 ml absolutem MeOH wurde unter Rühren eine Lösung aus 59 mg (0.2 mmol) Na_2PdCl_4 in 3 ml MeOH getropft. Der orangefarbene Niederschlag wurde abzentrifugiert, mit MeOH gewaschen und mit CH_2Cl_2 aufgenommen. Vom ausgefallenen NaCl wurde abzentrifugiert und die klare Lösung mit Hexan überschichtet. Nach einigen Tagen konnten 63 mg (80 %) orangefarbene Kristalle erhalten werden, die mit Et_2O gewaschen und im Vakuum getrocknet wurden. – Schmp. 240 °C (Zers.). – IR (Nujol): $\nu = 1644 \text{ cm}^{-1}$ s (C=N), 1603 m (py), 1571 w (py), 361 m (Pd-Cl), 337 s (Pd-Cl).

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{OPdCl}_2$ (395.6)

Ber. C 36.44 H 4.08 N 10.62 %,
Gef. C 36.13 H 4.07 N 10.52 %.

cis-Dichloro-[2.5-dihydro-2.4.5.5-tetramethyl-2-(2-pyridyl)-imidazol]platin (**3**)

44 mg (0.2 mmol) 2.5-dihydro-2.4.5.5-tetramethyl-2-(2-pyridyl)-imidazol (**IIa**) und 83 mg (0.2 mmol) K_2PtCl_4 wurden in 5 ml Wasser gelöst und 2 d gerührt. Der ausgefallene hellgelbe Niederschlag wurde abzentrifugiert, einmal mit wenig Wasser und mit Et_2O gewaschen. Nach Umkristallisieren aus CH_2Cl_2 wurden 50 mg (51 %) gelbe Kristalle erhalten, die mit wenig Et_2O gewaschen und im Vakuum getrocknet wurden. – Schmp. 244 °C (Zers.). – IR (Nujol): $\nu = 1644 \text{ cm}^{-1}$ s (C=N), 1614 m (py), 365 m (Pt-Cl), 340 s (Pt-Cl).

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{OPtCl}_2$ (484.3)

Ber. C 29.76 H 3.33 N 8.68 %,
Gef. C 29.77 H 3.29 N 8.80 %.

(2.5-Dihydro-2.5.5-trimethyl-4-phenyl-2-(2-pyridyl)-imidazol-1-oxyl)palladiumdichlorid (**4**)

50 mg (0.179 mmol) 2.5-Dihydro-2.5.5-trimethyl-4-phenyl-2-(2-pyridyl)imidazol-1-oxyl (**IIb**) und 58 mg (0.179 mmol) K_2PdCl_4 wurden jeweils getrennt in 4 ml Wasser und 2.5 ml Methanol gelöst. Die Lösungen wurden vereinigt, 12 h stehengelassen und dann die ausgefallenen Kristallnadeln abgesaugt. Nach Waschen mit Wasser und Aceton und Trocknen lagen 70 mg (85.5 %) orangefarbene Stäbchen vor (Zers. > 230 °C).

Anmerkung: Der Komplex kann auch aus PdCl_2 in Wasser/Aceton bei 65 °C/4h erhalten werden.

IR (KBr/PE): $\nu = 1617 \text{ cm}^{-1}$ s (C=N), 1606 s (py), 1569 m (Ph), 350 s (Pd-Cl), 340 s (Pd-Cl), 323 s (Pd-Cl). $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{OPdCl}_2$ (457.67)

Ber. C 44.61 H 3.96 N 9.18 %,
Gef. C 44.85 H 3.98 N 9.11 %.

(2,5-Dihydro-2.5.5-trimethyl-4-phenyl-2-(2-pyridyl)-imidazol-1-oxyl)platindichlorid (5)

Zu einer Lösung von 313 mg (1.05 mmol) **IIB** in 15 ml Methanol und 3 ml Wasser wurde eine Lösung von 434 mg (1.05 mmol) K_2PtCl_4 in 7 ml Wasser und 6 ml Methanol zugefügt. Nach 1 w Rühren wurde der ausgefallene beige gefärbte Niederschlag abgetrennt und zweimal mit Wasser und Diethylether gewaschen. Anschließend wurde das Rohprodukt in wenig CH_2Cl_2 aufgenommen und die braune Lösung verworfen. Der Rückstand wurde erneut mit CH_2Cl_2 aufgenommen, vom Ungelösten abfiltriert und die Lösung mit Hexan überschichtet. Der ausgefallene Niederschlag wurde abgetrennt und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 140 mg (0.256 mmol, 24.4 %) hellgelbes Pulver. – Schmp. 263 – 264 °C. – IR (Hofstaß/KBr/PE): $\nu = 3311\text{ cm}^{-1}$ vs, 1619 vs (C=N), 1574 m (py), 1567 m (Ph), 596 s, 347 s (Pt-Cl), 327 s (Pt-Cl). – ESR (CH_2Cl_2): Triplett mit verbreiterten Linien, $g = 2.0067$, $a_N = 14.5\text{ G}$.

$C_{17}H_{18}N_3OPtCl_2$ (546.34)

Ber. C 37.37 H 3.32 N 7.69 %,

Gef. C 36.85 H 3.74 N 7.59 %.

Bis-(2,5-dihydro-2.4.5.5-tetramethyl-2-(2-pyridyl)-imidazol-1-oxyl)-palladium-bis-tetrafluoroborat-monohydrat (6)

27.3 mg (0.154 mmol) $PdCl_2$ und 63.7 mg (0.327 mmol) $AgBF_4$ wurden in Acetonitril 1 h bei 70 °C umgesetzt. Dann wurde das Lösungsmittel vollständig entfernt, der Rückstand mit Aceton extrahiert und die $Pd(BF_4)_2$ -Lösung mit Cellite gereinigt. Dann wurde die $Pd(BF_4)_2$ -Lösung zu einer Lösung von 67.5 mg (0.310 mmol) 2,5-Dihydro-2.4.5.5-tetramethyl-2-(2-pyridyl)imidazol-1-oxyl (**IIa**) in Aceton getropft. Es wurde 12 h stehen gelassen, dann die Mutterlauge abgehebert und der hellgelbe mikrokristalline Niederschlag getrocknet. Ausbeute: 42 mg (0.057 mmol, 37 %) hellgelbes Pulver (Zers. > 230 °C). – IR (KBr): $\nu = 1706\text{ cm}^{-1}$ m, 1637 s (C=N), 1607 s (py), 1568 m (py). – ESR: Wasser: Mehrlinienspektrum, ähnelt Triplett mit zusätzlichen Linien, $g = 2.0062$, $a_N = 14.1\text{ G}$, MeCN: Fünflinienspektrum, nahezu ein Quintett, $g = 2.0064$, $a_N = 6.8\text{ G}$, Aceton: Triplett mit verbreiterten Linien, $g = 2.0062$, $a_N = 14.0\text{ G}$. $C_{24}H_{32}N_6O_2Pd_2F_8 \cdot H_2O$ (734.60)

Ber. C 39.24 H 4.67 N 11.44 %,

Gef. C 39.29 H 4.52 N 11.31 %.

Darstellung der Aminosäurekomplexe 7b - 7f

Darstellung von (2,5-Dihydro-2.2.5.5-tetramethyl-4-phenylimidazol-1-oxyl-ato)(N, C2(Ph))(tryptophanato)-palladium (7b): 50.0 mg (0.070 mmol) Di- μ -chloro-bis-

(2,5-dihydro-2.2.5.5-tetramethyl-4-phenylimidazol-1-oxyl-ato)-(N,C2(Ph))-dipalladium (**7a**) und 28.4 mg (0.140 mmol) L-Tryptophan wurden in 8 ml Methanol gelöst bzw. suspendiert und mit 0.140 mmol NaOMe (als Lösung in MeOH) versetzt. Dabei entstand vorübergehend eine klare Lösung aus der sich nach etwa 1 h ein Niederschlag abzuscheiden begann. Es wurde 1 1/2 h gerührt, dann abzentrifugiert und der Niederschlag zweimal mit Methanol gewaschen. Nach Trocknen im Vakuum lagen 25 mg (0.048 mmol, 34.3 %) hellgelbes Pulver vor. Die Mutterlauge wurde eingedampft, mit 10 ml Wasser 15 min gerührt, der hellgelbe Niederschlag abzentrifugiert und im Vakuum bei 80 °C getrocknet. So wurden weitere 65 mg (0.076 mmol, 54 %) blaß-gelbes Pulver isoliert, welches von größerer Reinheit als die erste Fraktion war. – IR (KBr): $\nu = 3334\text{ m cm}^{-1}$ (NH_2), 3297 m (NH_2), 3216 m (NH_2), 3106 m (NH_2), 1623 vs (CO_2), 1588 vs (Ph), 1560 m (Ph).

$C_{24}H_{27}N_4O_3Pd$ (525.92)

Ber. C 54.81 H 5.17 N 10.65 %,

Gef. C 55.29 H 5.40 N 10.44 %.

Darstellung der Verbindungen 7c - 7f: Diese Verbindungen wurden analog **7b** dargestellt.

(2,5-Dihydro-2.2.5.5-tetramethyl-4-phenylimidazol-1-oxyl-ato)(N,C2(Ph))(glycinato)palladium (7c)

80 mg (0.11 mmol) Pd-Edukt-Komplex **7a**. Ausbeute: 57 mg (63 %) zitronengelbes Pulver. – IR (KBr): $\nu = 3160\text{ cm}^{-1}$ w, br (NH_2), 1611 w (CO_2), 1587 vs (Ph), 1552 s (Ph). – ESR: CH_2Cl_2 : Triplett, $g = 2.0064$, $a_N = 14.0\text{ G}$, MeOH: $g = 2.0064$, $a_N = 14.2\text{ G}$.

$C_{15}H_{20}N_3O_3Pd$ (396.76)

Ber. C 45.41 H 5.08 N 10.59 %,

Gef. C 44.74 H 5.35 N 10.18 %.

(2,5-Dihydro-2.2.5.5-tetramethyl-4-phenylimidazol-1-oxyl-ato)(N,C2(Ph))(leucinato)palladium (7d)

50 mg (0.070 mmol) Pd-Edukt-Komplex **7a**. Ausbeute: 40 mg (63 %) hellgelbes Pulver. – IR (KBr): $\nu = 3224\text{ cm}^{-1}$ m, br (NH_2), 3128 m, br (NH_2), 1628 vs (CO_2), 1588 vs (Ph), 1552 s (Ph). ESR (CH_2Cl_2): Triplett, $g = 2.0064$, $a_N = 14.0\text{ G}$.

$C_{19}H_{29}N_3O_3Pd$ (453.88)

Ber. C 50.28 H 6.44 N 9.26 %,

Gef. C 49.84 H 6.23 N 9.15 %.

(2,5-Dihydro-2.2.5.5-tetramethyl-4-phenylimidazol-1-oxyl-ato)(N,C2(Ph))(prolinato)palladium (7e)

80.0 mg (0.11 mmol) Pd-Edukt-Komplex **7a**. Ausbeute: 70 mg (72 %) grün-gelbes Pulver. – IR (KBr): $\nu = 3139$

cm^{-1} m (NH_2), 1610 vs (CO_2), 1602 vs, 1587 vs (Ph), 1551 m (Ph). – ESR (MeOH): $g = 2.0063$, $a_N = 14.1$ G. $\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_3\text{Pd}$ (440.86)

Ber. C 49.04 H 5.71 N 9.53 %,
Gef. C 49.24 H 5.53 N 9.54 %.

(2,5-Dihydro-2,2,5,5-tetramethyl-4-phenylimidazol-1-oxyl-ato)(N,C2(Ph))(histidinato)palladium (**7f**)

50 mg (0.70 mmol) Pd-Edukt-Komplex **7a**. Ausbeute: 35 mg (35 %) hellgelbes Pulver. – IR (KBr): $\nu = 3500$ - 2500 br cm^{-1} (NH_2), 3282 m (NH_2), 1617 vs (CO_2), 1588 vs (Ph), 1552 s (Ph).

$\text{C}_{19}\text{H}_{25}\text{N}_5\text{O}_3\text{Pd}$ (477.86)

Ber. C 47.76 H 5.27 N 14.66 %,
Gef. C 47.62 H 5.11 N 14.42 %.

Bis-(2,5-dihydro-2-acetoxymethyl-2,4,5,5-tetramethylimidazol-1-oxyl)palladiumdichlorid (**8**)

128 mg (0.601 mmol) 2,5-Dihydro-2-acetoxymethyl-2,4,5,5-tetramethylimidazol-1-oxyl **IIc** und 88.3 mg (0.300 mmol) Na_2PdCl_4 wurden getrennt in Wasser/Methanol gelöst. Die Lösungen wurden vereinigt, 1 d gerührt und dann das Lösungsmittel vollständig im Vak. entfernt. Der feste gelbe Rückstand wurde zweimal mit Diethylether gewaschen, mit 8 ml THF aufgenommen, die Lösung durch Cellite filtriert und mit 15 ml Hexan überschichtet. Nach 2.5 w hatten sich einige strahlige und viele plättchenförmige Kristalle ausgeschieden (gleiche Elementaranalyse). Nach Waschen mit Hexan und Trocknen im Vakuum: 107 mg (0.177 mmol, 59 %). – Schmp. 226.5 - 228 °C (Zers.). – IR (KBr): $\nu = 1751$ cm^{-1} (C=O), 1740 s (C=O), 1650 s (C=N), 342 s (Pd-Cl), 326 s (Pd-Cl), 309 s (Pd-Cl). – ESR (CHCl_3 /Hexan 1:8): leicht verzerrtes Quintett, $a_N = 6.5$ G, $g = 2.0059$.

$\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_6\text{PdCl}_2$ (603.83)

Ber. C 39.78 H 5.68 N 9.28 %,
Gef. C 40.09 H 5.78 N 9.18 %.

Chloro-(tri-butylphosphan)-(4-acetylmethyl-2,5-dihydro-2,2,5,5-tetramethylimidazol-1-oxyl-ato)-palladium (**9**)

49 mg (0.25 mmol) 4-Acetylmethyl-2,5-dihydro-2,2,5,5-tetramethylimidazol-1-oxyl (**IIe**) wurden in 10 ml THF gelöst, mit 171 μl (0.300 mmol) einer 1.760 m methanolischen NaOMe-Lösung versetzt und 94.9 mg (0.125 mmol) Bis-(tri-butylphosphan)-dichloro-di- μ -chloro-dipalladium (gelöst in 10 ml THF) zugefügt. Es

wurde 2 h gerührt, dann eingeeengt und mit THF an Al_2O_3 chromatographiert. Vom Eluat wurde das THF abgezogen und der Rückstand in Hexan gelöst. Nach 1 d hatten sich bei -30 °C Kristalle ausgeschieden, die abgetrennt, mit Hexan gewaschen und an der Luft getrocknet wurden. 76 mg (0.14 mmol, 56 %) orange Stäbchen. – Schmp. 127.5 - 128.5. – IR (KBr/PE): $\nu = 1583$ cm^{-1} s (C=N), 1532 s, 412 s, 326 vs (Pd-Cl). – ESR (Hexan): Triplett mit verbreiterten Linien, $a_N = 13.8$ G.

$\text{C}_{22}\text{H}_{43}\text{N}_2\text{O}_2\text{PdPCL}$ (540.43)

Ber. C 48.90 H 8.02 N 5.18 %,
Gef. C 48.64 H 7.60 N 5.12 %.

(2-Methyl-2-nitroso-1-phenyl-propan-1-onoxim)-palladiumdichlorid (**10**)

289 mg (1.24 mmol) 2,5-Dihydro-2,2,5,5-tetramethyl-4-phenyl-3-imidazolin-1-oxyl-3-oxid (**IIla**) wurden in 25 ml Aceton gelöst, 10 ml Wasser und 220 mg (1.24 mmol) PdCl_2 zugefügt und 4 h bei 60 °C gehalten. Nach 12 h Stehen hatten sich 104 mg, nach 3 w weitere 89 mg weinrote, rautenförmige Kristalle ausgeschieden, die mit 1 ml Wasser und 1 ml Aceton gewaschen und im Vakuum getrocknet wurden (0.52 mmol, 42 %). Schmp. 212 °C (Zers.). – IR (Hostaflon/KBr): $\nu = 3189$ cm^{-1} m (OH), 3165 m (OH), 3140 m (OH), 1664 m (C=NOH), 1654 m (C=NOH), 1594 vs (Ph), 1576 s (N=O), 339 vs (Pd-Cl). $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2\text{PdCl}_2$ (369.54)

Ber. C 32.50 H 3.27 N 7.58 Cl 19.19 %,
Gef. C 32.07 H 3.21 N 7.12 Cl 18.95 %.

Chloro-(2,5-dihydro-3-hydroxy-2,2,5,5-tetramethyl-4-oxoimidazol-1-oxyl)-(pentamethylcyclopentadienyl)-rhodium(III) (**11**)

Zu einer Suspension von 62 mg (0.1 mmol) $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$ in 3 ml absolutem MeOH wurde eine Lösung von 34 mg (0.2 mmol) 2,5-dihydro-3-hydroxy-2,2,5,5-tetramethyl-4-oxoimidazol-1-oxyl (**IV**) in 3 ml MeOH getropft. Anschließend wurden 0.2 mmol NaOMe hinzugegeben, gerührt und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Der Rückstand wurde einmal mit 10 ml und zweimal mit 5 ml Et_2O extrahiert. Beim langsamen Abdampfen des Et_2O entstanden 52 mg (56 %) rote Kristallnadeln. – Schmp. 165 °C (Zers.). – IR (Nujol): $\nu = 3581$ cm^{-1} (OH), 3464 m (OH), 1640 s (C=O), 264 s (Rh-Cl).

$\text{C}_{17}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{O}_3\text{RhCl} \cdot 0.5 \text{CH}_3\text{OH}$ (461.8)

Ber. C 45.52 H 6.33 N 6.07 %,
Gef. C 45.66 H 6.72 N 6.09 %.

Tab. I. Kristallographische Angaben zu den Röntgenstrukturanalysen.

	2	10
Summenformel	C ₁₂ H ₁₆ Cl ₂ N ₃ OPd	C ₁₀ H ₁₂ Cl ₂ N ₂ O ₂ Pd
Kristallabmessungen [mm]	0.17 × 0.40 × 0.53	0.15 × 0.28 × 0.70
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /n	P2 ₁ /n
Gitterkonstanten:		
<i>a</i> [pm]	1364.0(4)	937.1(5)
<i>b</i>	792.9(2)	877.3(4)
<i>c</i>	1428.0(5)	1639.3(9)
β [°]	99.21(2)	98.98(5)
V [nm ³]	1.5245(10)	1.3312(12)
Z	4	4
Dichte (ber.) [g/cm ³]	1.724	1.844
μ (MoKα) [mm ⁻¹]	1.550	1.786
Absorptionskorrektur	Psi-Scan	Psi-Scan
T _{min} / T _{max}	0.716 / 0.998	0.290 / 0.305
Meßtemperatur [K]	294	291
Meßbereich 2θ [°]	4.4 - 46.0	4.7 - 45.1
Indexbereich	± <i>h</i> ± <i>k</i> ± <i>l</i>	± <i>h</i> ± <i>k</i> ± <i>l</i>
gemessene Reflexe	2395	1878
davon unabhängig (<i>R</i> _{int})	2080 (0.0173)	1753 (0.0954)
Anzahl verfeinerte Parameter	172	157
<i>R</i> -Werte (<i>I</i> > 2σ (<i>I</i>))	<i>R</i> (F) = 0.0209; <i>R</i> _w (F) = 0.0253	<i>R</i> 1 = 0.0335; <i>wR</i> 2 = 0.0846
Extrema der letzten Differenz-Fouriersynthese [e/Å ³]	0.25 / -0.461	1.119 / -0.597

Chloro-(2.5-dihydro-4-carboxy-2.2.5.5-tetramethylimidazol-3-oxid-1-oxyl)(pentamethylcyclopentadienyl)rhodium(III) (12)

Zu einer Suspension aus 62 mg (0.1 mmol) [Cp*RhCl₂]₂ in 3 ml absolutem MeOH wurde unter Rühren eine Lösung von 41 mg (0.2 mmol) 2.5-dihydro-4-carboxy-2.2.5.5-tetramethylimidazol-3-oxid-1-oxyl (**IIIb**) in 3 ml MeOH getropft. Anschließend wurde eine methanolische Lösung von 0.2 mmol NaOMe zugefügt, gerührt und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Der Rückstand wurde mit 3 ml CH₂Cl₂ aufgenommen, vom ausgefallenen NaCl abzentrifugiert und die klare Lösung mit Hexan überschichtet. Nach mehreren Tagen wurden 59 mg (61 %) dunkelrote Kristalle gesammelt, die mit wenig Et₂O gewaschen und im Vakuum getrocknet wurden. – Schmp. 160 °C (Zers.). – IR (Nujol): ν = 3592 w cm⁻¹ (OH), 3265 w (OH), 1642 s, br (C=O), 1602 m (C=N), 267 m (Rh-Cl).

C₁₈H₂₇N₂O₄RhCl · 0.5 H₂O (482.8)

Ber. C 44.78 H 5.85 N 5.80 %,
Gef. C 44.66 H 5.82 N 5.85 %.

Chloro-(2.5-dihydro-4-carboxy-2.2.5.5-tetramethylimidazol-3-oxid-1-oxyl)(pentamethylcyclopentadienyl)iridium(III) (13)

Wie für **12**. 80 mg (0.1 mmol) [Cp*IrCl₂]₂ und 41 mg (0.2 mmol) 2.5-dihydro-4-carboxy-2.2.5.5-tetramethylimidazol-3-oxid-1-oxyl (**IIIb**). 75 mg (67 %) braunes Pulver. – Schmp. 167 °C (Zers.). – IR (Nujol): ν = 1632 cm⁻¹ s, br (C=O, C=N).

C₁₈H₂₇N₂O₄IrCl (563.1)

Ber. C 38.40 H 4.83 N 4.98 %,
Gef. C 36.46 H 5.04 N 5.17 %.

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und den Wacker-Chemie GmbH, München, gilt unser Dank für großzügige Förderung. Der DEGUSSA AG, Hanau, danken wir für wertvolle Chemikalien, der ASTA Pharma, Frankfurt, für *in vitro* Tests.

- [1] a) A. Caneschi, D. Gatteschi, *Prog Inorg. Chem.* **39**, 331 (1991);
b) A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Sessoli, *Acc. Chem. Res.* **22**, 392 (1989);
c) A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Sessoli, *Magn. Mol. Mat.* **215** (1991);
d) V. I. Ovcharenko, A. B. Gel'man, V. N. Ikorskii, *J. Struct. Chem. Engl. Transl.* **30**, 815 (1989);
e) S. V. Larionov, *J. Struct. Chem. Engl. Transl.* **23**, 594 (1982);
f) S. S. Eaton, G. R. Eaton, *Coord. Chem. Rev.* **83**, 29 (1988);
g) S. S. Eaton, G. R. Eaton, *Coord. Chem. Rev.* **26**, 207 (1978);
h) G. V. Romanenko, N. V. Podberezskaya, N. V. Pervukhina, *J. Struct. Chem. Engl. Transl.* **34**, 440 (1993).
- [2] W. Beck, K. Schmidtner, H. J. Keller, *Chem. Ber.* **100**, 503 (1967).
- [3] F. Hintermaier, K. Sünkel, L. B. Volodarsky, W. Beck, *Inorg. Chem.* **35**, 5500 (1996).
- [4] F. Hintermaier, S. Mihan, M. Gerdan, V. Schöne-mann, A. Trautwein, W. Beck, *Chem. Ber.* **129**, 571 (1996).
- [5] F. Hintermaier, W. Beck, *Polyhedron*, im Druck.
- [6] a) B. K. Keppler, *Metal Complexes in Cancer Chemotherapy*, Verlag Chemie, Weinheim (1993);
b) S. E. Sherman, S. J. Lippard, *Chem. Rev.* **87**, 1153 (1987).
- [7] L. B. Volodarsky, *Imidazoline Nitroxides*, Vol. I and Vol. 2, CRC-Press, Boca Raton (1988).
- [8] V. I. Ovcharenko, S. V. Larionov, G. N. Mironova, L. B. Volodarsky, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **645** (1979); *C. A.* **91**, 5310 (1979).
- [9] a) M. Okunaka, G. Matsubayashi, T. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **50**, 1070 (1977);
b) M. Okunaka, G. Matsubayashi, T. Tanaka, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **12**, 813 (1976);
c) M. Okunaka, G. Matsubayashi, T. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **48**, 1826 (1975);
d) M. Okunaka, G. Matsubayashi, T. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **50**, 907 (1977); M. H. Dickman, R. J. Doedens, *Inorg. Chem.* **21**, 682 (1982);
e) W. Beck, K. Schmidtner, *Chem. Ber.* **100**, 3363 (1967).
- [10] a) R. Krämer, K. Polborn, H. Wanjek, I. Zahn, W. Beck, *Chem. Ber.* **123**, 767 (1990);
b) R. Krämer, K. Polborn, W. Beck, *Chem. Ber.* **124**, 2429 (1991);
c) R. Krämer, M. Maurus, R. Bergs, K. Polborn, K. Sünkel, B. Wagner, W. Beck, *Chem. Ber.* **126**, 1969 (1993);
d) R. Krämer, H. Wanjek, K. Polborn, W. Beck, *Chem. Ber.* **126**, 2421 (1993);
e) R. Bergs, K. Sünkel, W. Beck, *Chem. Ber.* **126**, 2429 (1993);
f) R. Urban, R. Krämer, S. Mihan, K. Polborn, B. Wagner, W. Beck, *J. Organomet. Chem.* **517**, 191 (1996) und dort zitierte Lit.
- [11] F. Hintermaier, L. B. Volodarsky, K. Polborn, W. Beck, *Liebigs Ann. Chem.* **1995**, 2189.
- [12] a) P. M. Maitlis, *Acc. Chem. Res.* **11**, 301 (1978);
b) C. White, A. Yates, P. M. Maitlis, *Inorg. Synth.* **29**, 228 (1992).
- [13] F. R. Hartley, *Organomet. Chem. Rev.* **A6**, 119 (1970).
- [14] *Organikum*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin (1986).